



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences et Technologie de l'Information, des Télécommunications
et des Systèmes

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN - CNRS)

DISCIPLINE : PHYSIQUE

Synthèse en français des travaux de THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 30/06/2015

par

Nicolas VANDAMME

Cellules solaires ultrafines nanostructurées en GaAs

Composition du jury :

Directeur de thèse :

Stéphane COLLIN

Chargé de Recherche (LPN-CNRS, Marcoussis)

Rapporteurs :

Anna FONTCUBERTA I MORRAL

Professeur (EPFL, Lausanne)

Emmanuel CENTENO

Professeur (Institut Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

Examineurs :

Béatrice DAGENS

Directrice de Recherche (IEF, Orsay)

Frank DIMROTH

Professeur (Fraunhofer ISE, Freiburg)

Philippe LALANNE

Directeur de Recherche (LP2N, Talence)

Membre invité :

Jean-François GUILLEMOLES

Directeur de Recherche (LIA Next PV, Tokyo)

Nicolas VANDAMME

Nanostructured ultrathin GaAs Solar Cells, © 2015

Cellules solaires ultrafines nanostructurées en GaAs, © 2015

DIRECTEUR DE THÈSE / SUPERVISOR :

Stéphane COLLIN

LABORATOIRE DE RECHERCHE / LOCATION :

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures,
LPN-CNRS, Marcoussis

SYNTHÈSE EN FRANÇAIS

INTRODUCTION

Aspects Environnementaux

La demande mondiale d'électricité devrait progresser de 25% à l'horizon 2050 pour atteindre 42 TW. Pour répondre à ces besoins, les capacités de production augmentent de 2.5% chaque année dans le monde, en grande majorité dans les nouveaux pays industrialisés (Inde, Chine...) et les pays en voie de développement. La construction massive de centrales thermiques alimentées au charbon entraîne néanmoins une augmentation notable des rejets de CO₂ dans l'atmosphère, qui restent la principale cause du réchauffement climatique indubitablement lié à l'activité humaine. La pollution qui y est associée pose également des problèmes majeurs de santé publique avec des impacts sociétaux importants.

Le photovoltaïque (PV) présente de nombreux avantages stratégiques et environnementaux. Il n'a pas besoin de matière combustible pour produire de l'énergie, ce qui renforce de fait l'indépendance et la sécurité énergétique des pays producteurs. L'utilisation limitée des ressources en eau est aussi un avantage par rapport aux énergies fossiles, surtout dans les régions arides du globe. Les panneaux solaires produisent de l'électricité sans émettre de gaz à effet de serre, et leur bilan carbone est de seulement 20 g/kWh au cours de leur cycle de vie complet [3], soit un impact 93% inférieur à celui des meilleures centrales thermiques (300 g/W). Le photovoltaïque apparaît donc comme un candidat incontournable pour pouvoir relever le défi d'une limitation du réchauffement climatique. Discuté depuis plusieurs années par le GIEC comme une limite à ne pas dépasser pour éviter les conséquences les plus sévères sur nos conditions de vie, le maintien de la hausse des températures moyennes en dessous de 2°C requiert en effet une diminution de 40 à 70% des émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050, et des émissions nulles à la fin du siècle [4].

Pour faire face à l'impératif de développement des moyens de production tout en réduisant l'usage des ressources fossiles polluantes et limitées, les énergies renouvelables occupent une part croissante des investissements dans le domaine de l'énergie. Plus de la moitié des nouvelles capacités de production renouvelables dont solaire et éolien sont installées dans les pays en voie de développement. Dans les différents scénarios établis par l'Agence Internationale de l'Energie et reportés Figure 1a, la part de production de l'énergie photovoltaïque

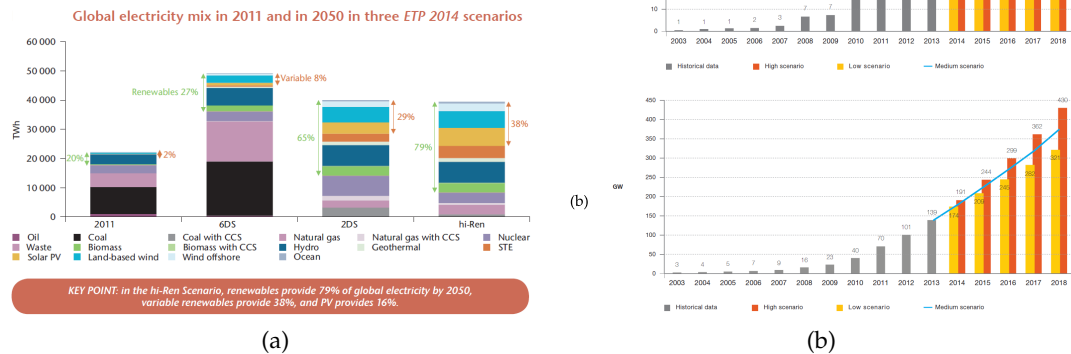


FIGURE 1: (a) Mix électrique en 2050 pour les différents scénarii d'évolution de la température globale établis par l'Agence Internationale de l'énergie [1]. (b) Perspective d'évolution du marché de l'énergie photovoltaïque en puissance installée jusqu'en 2020 [5].

passé de moins de 1% aujourd'hui à 16% d'ici 2050 dans le scénario Hi-Ren qui privilégie le recours aux renouvelables dans le mix électrique. Cette évolution représente un marché potentiel de 5 à 10 trillions de dollars.

Aspects Économiques

En accord avec cette analyse, le marché du photovoltaïque est très dynamique et affiche un taux de croissance annuel moyen supérieur à 40% depuis 2003. Malgré une baisse de la capacité installée chaque année dans les pays développés suite à la crise économique, le marché du PV n'a pas connu de contraction au niveau mondial, la demande étant restée soutenue dans les pays en développement. La demande doit d'ailleurs repartir à la hausse en Europe dès 2015, comme l'indiquent les prédictions de l'EPIA (European Photovoltaic Industrial Association) reportées en Figure 1b [5]. Ce marché s'est recentré sur la Chine, devenue à la fois leader de la fabrication de panneaux solaires mais également le débouché le plus important pour cette production. A elle seule, la Chine a installée une capacité de production de 11 GW en 2013, plus que l'ensemble de tous les pays européens réunis. Aujourd'hui, 500 MW de puissance électrique solaire sont installés chaque semaine, soit l'équivalent d'un réacteur nucléaire de nouvelle génération (type EPR) tous les 15 jours (sans tenir compte du facteur de charge).

Le succès actuel de l'énergie photovoltaïque repose sur une augmentation progressive du rendement de conversion des cellules commerciales et la diminution importante des coûts de production des

panneaux. L'évolution des prix en USD/W suit une courbe d'apprentissage qui se traduit pour l'industrie PV par des coûts divisés de moitié à chaque fois que la production est multipliée par 10. Cela conduit aujourd'hui à des coûts de l'ordre de 0.8 USD/W pour les centrales PV. Dans certaines régions du monde particulièrement ensoleillées comme à Austin au Texas, des tarifs de rachat de l'électricité à 5 USD cents/kWh ont été constatés [28]. Malgré les difficultés de comparaison directe avec les autres sources d'électricité (facteurs de charge, intermittance, coût d'intégration au réseau...), ces coûts capacitaires sont très compétitifs et participent à l'essor du PV. Cet atout devrait être renforcé par l'augmentation progressive du coût du carbone et la diminution des quotas d'émissions délivrés par les états. L'IEA estime que le prix de l'électricité produite par les cellules PV en 2050 devrait être compris entre 40 et 160 USD/MWh [1], ce qui le place en dessous des prix de l'électricité actuellement pratiqués par la majorité des distributeurs, et qui ne cessent de croître.

Des défis à relever

Alors qu'il devient de plus en plus rentable de produire sa propre électricité puisque les coûts de production de l'énergie PV baissent en dessous des tarifs proposés par les distributeurs (la parité réseau devrait être atteinte dans plusieurs pays européens d'ici 2020 [5]), le développement du PV est aujourd'hui limité par un certain nombre de verrous.

Le premier d'entre eux est certainement l'acceptation limitée du PV parmi les politiques et le grand public. L'évolution des technologies et des marchés du PV a sans doute été très rapide par rapport à celle du ressenti du plus grand nombre. Le PV est encore faussement décrit par beaucoup comme une technologie très chère, peu efficace, très consommatrice d'eau et d'énergie durant la phase de fabrication des panneaux, consommatrice d'espace au sol et destructrice de paysages. Les volte-face à répétition des politiques en fonction des groupes de pression et plus particulièrement les changements radicaux et répétitifs dans les mécanismes d'incitation pour l'installation de moyens de production PV n'ont pas amélioré la lisibilité et la confiance envers l'utilisation de sources d'énergie renouvelables. Heureusement, un soutien plus appuyé et constant, ainsi que d'importants efforts d'éducation de la population devraient conduire à une meilleure connaissance du PV et à une plus grande acceptabilité. Le PV permettra sûrement une plus grande démocratisation de l'outil de production électrique, et une responsabilisation nécessaire des acteurs locaux pour atteindre les objectifs fixés d'économie d'énergie.

Au-delà de ces aspects sociétaux, des verrous techniques subsistent quant à la possibilité d'intégrer une large part de PV — plus généralement renouvelable — dans le mix électrique. L'intermittance

du niveau d'ensoleillement peut en effet impacter les performances globales du système de production et de distribution de l'électricité. L'équilibrage entre la production et la demande devant être maintenu en permanence, l'utilisation d'une large part de renouvelables avec des lieux de production décentralisés doit s'accompagner d'une modification de la grille de distribution. En particulier, une connaissance renforcée de l'état du réseau est nécessaire et les flux d'énergie doivent pouvoir circuler dans les deux sens — vers et depuis les consommateurs-producteurs au lieu d'une organisation pyramidale classique orientée des lieux de production vers les consommateurs. La mise en place de structures de stockage au sein de cette nouvelle grille peut répondre en tout ou partie à la question de l'intermittence, le réseau de distribution devenu 'intelligent' (smart-grid) pouvant compenser les écarts de production instantanément. Des solutions à ce besoin de stockage existent déjà aujourd'hui. Le pompage-turbinage dans les stations hydro-électriques ou les stations de stockage à deux bassins constitue une manière de réguler la production d'électricité, tant à l'intérieur d'une même journée que sur plusieurs saisons. L'étalement de la demande ou d'autres solutions permettent de jouer sur le temps de réponse du réseau à un pic de demande (centrale thermique au gaz avec une unité de compression, batteries Li-ion...). Toutefois, le développement d'une technologie de stockage bas coût efficace pourrait permettre des avancées majeures pour répondre aux préoccupations des distributeurs et faciliter l'intégration d'électricité renouvelable dans le mix énergétique.

Enfin, un dernier verrou technologique pourrait rendre le PV bien plus attractif qu'il ne l'est actuellement. En effet, même si les nouvelles cellules multi-jonction présentent aujourd'hui un rendement de 45% [138], juste supérieur à celui des générateurs thermiques couramment employés pour produire l'électricité, l'efficacité des cellules commerciales simple jonction en silicium cristallin qui représentent 90% du marché du PV ne dépasse pas 25%. En 1961, Shockley et Queisser ont calculé le rendement de conversion maximal d'une cellule simple jonction en fonction du bandgap du matériau utilisé pour absorber la lumière [42]. En considérant les pertes spectrales dues à l'inadéquation entre l'énergie des photons du spectre solaire et l'énergie du bandgap, ils ont abouti à un rendement maximal de 33% pour un gap de 1.4 eV, très proche de celui du GaAs. L'efficacité record de 28.8% pour des cellules simple jonction a d'ailleurs été obtenue par Alta Devices avec une cellule en GaAs [10].

Cependant, si ces pertes spectrales peuvent être atténuées, les rendements des dispositifs photovoltaïques peuvent en théorie atteindre les 60-70%. C'est le cas dans les cellules à porteurs chauds dans lesquelles l'énergie des charges photogénérées est extraite avant qu'elles ne se thermalisent et retombent dans le plus bas niveau d'énergie inoccupé de la bande de conduction (électrons) ou de valence (trous).

C'est également le cas dans les cellules munies d'un convertisseur de photons (up/down-conversion). La transformation de deux photons en un photon d'énergie égale à la somme de celles portées par les deux premiers (et vice-versa) permet de faire participer au photocourant des photons dont l'énergie est normalement trop faible par rapport au gap de l'absorbeur.

Ces perspectives d'amélioration du rendement rendent le photovoltaïque très prometteur, alors que les autres technologies de production d'électricité ont pour la plupart atteint leur maturité avec des rendements de conversion restant pour la plupart en dessous de 50%. La possibilité d'accéder à de meilleurs rendements avec des technologies plus compétitives nourrit aujourd'hui l'effort de recherche sur ces nouveaux concepts appliqués au PV. Ils sont la promesse d'une énergie décarbonée accessible au plus grand nombre.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objet la fabrication de cellules solaires simple jonction à couches minces 10 fois plus fines mais tout aussi efficaces que les cellules records. Les économies de matériau ainsi réalisées permettent une diminution des coûts de production et la possibilité de fabriquer un nombre beaucoup plus important de cellules avec la même quantité de matériau. Cela permet d'envisager le développement des filières CIGS, CdTe ou GaAs jusqu'à des capacités de plusieurs TW sans qu'il n'existe de contraintes majeures liées à l'utilisation de matériaux relativement rares et chers comme l'Indium, le Tellurium ou le Gallium.

De plus, la diminution de l'épaisseur des cellules doit permettre de diminuer le nombre de défauts présents dans les volumes de semiconducteurs utilisés. Par conséquent, une diminution des recombinaisons non-radiatives est attendue si les interfaces sont parfaitement passivées. En effet, les recombinaisons de surface occupent alors un rôle prédominant. Les effets radiatifs comme le recyclage de photons sont aussi exacerbés, une hausse du V_{oc} des cellules est donc attendue [47, 105]. Enfin, les densités optiques recherchées dans les dispositifs ultrafins sont beaucoup plus élevées, ce qui facilite l'apparition d'effets non-linéaires favorables à l'application des nouveaux concepts (up/down-conversion, porteurs chauds...).

La filière GaAs présente un intérêt particulier pour cette étude, puisque les meilleurs rendements des cellules simple jonction ont été obtenus avec ce matériau. La connaissance du matériau et des procédés de croissance et de fabrication associés par l'industrie du semiconducteur — en particulier au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures — facilitent la fabrication de preuves de concept en GaAs. Les stratégies ainsi démontrées sur ce matériau pourront être mises en oeuvre sur d'autres matériaux à gap direct, comme le CIGS ou le CdTe. Tout au long de cette thèse, on utilisera donc le GaAs comme plateforme pour fabriquer des absorbeurs les plus efficaces

possible de quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Ceci représente une division par 10 de l'épaisseur des cellules conventionnelles comme celles d'Alta Devices, et revient à travailler sur des cellules de 100 à 200 nm.

PIÉGEAGE OPTIQUE DANS LES CELLULES SOLAIRES

Le fonctionnement d'une cellule solaire classique repose sur la séparation d'une paire électron-trou lorsqu'un photon est absorbé dans un matériau semi-conducteur. La collection de ces porteurs à un potentiel différent aux bornes du dispositif permet d'utiliser la cellule comme un générateur de puissance électrique. Le rendement de conversion de la cellule dépend donc directement de la faculté d'absorber efficacement la lumière. L'EQE (External Quantum Efficiency, ou rendement quantique externe) de la cellule mesure à chaque longueur d'onde la probabilité de collecter une paire électron-trou pour un photon incident. L'intégration pour toutes les longueurs d'onde de cette courbe pondérée par le nombre de photons incidents dans le spectre solaire standard fournit la densité de courant de court-circuit J_{sc} de la cellule. Cette grandeur peut donc servir de facteur de mérite des performances optique des cellules solaires.

L'absorption simple-passage définie par la loi de Beer-Lambert :

$$I(d) = I_0 \exp(-\alpha d)$$

où α est le coefficient d'absorption et d la profondeur considérée dans le matériau) est très limitée dans des couches de semiconducteur de quelques centaines de nanomètres, même dans le cas de matériaux à gap direct. Pour une absorption simple-passage dans 100 nm de GaAs avec un anti-reflet parfait, le J_{sc} calculé est de seulement 12.5 mA/cm^2 , très inférieur aux $\approx 30 \text{ mA/cm}^2$ atteints dans la cellule record d'Alta Devices d' $1 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les anti-reflets et autres techniques traditionnelles pour capturer le plus grand nombre de photons ne permettent pas d'améliorer l'absorption dans des couches d'épaisseur très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Pour espérer fabriquer des cellules ultrafines performantes, il faut donc mettre en place de nouvelles stratégies de piégeage optique.

Diverses approches ont été avancées pour résoudre ce problème. Après les travaux de Novotny et Pala, qui démontrèrent la capacité de nanostructures à coupler la lumière incidente dans des couches semiconductrices [163, 195], Atwater et Polman ont proposé trois manières différentes d'utiliser la plasmonique pour améliorer l'absorption des cellules solaires en 2010 [159]. Les absorbeurs peuvent bénéficier de la diffusion de la lumière par les nanostructures métalliques, de la concentration du champ immédiatement autour de celles-ci ou d'effets de couplage de la lumière par un réseau de nanostruc-

tures en face arrière de la cellule. Ces différentes approches ont été testées à travers la déposition de cellules en a-Si:H sur des miroirs arrières structurés pour coupler la lumière à des modes guidés dans les couches absorbantes [14–17, 188–192, 225] ou la présence de nanostructures dans la structure des cellules [11, 164–177, 179–186, 338]. Ces tentatives se sont soldées par des gains en J_{sc} relativement limités, ce qui a conduit la communauté PV à se détourner de l'utilisation de nanostructures métalliques, en particulier parce que les pertes par absorption dans le métal sont importantes pour les géométries proposées sur des cellules relativement épaisses.

Les réseaux de nanostructures diélectriques sont toutefois toujours étudiés [205–207]. De manière plus générale, la nanophotonique et en particulier de réseaux de nanostructures périodiques (ou pseudo-périodiques) offre des pistes prometteuse pour améliorer l'absorption dans les cellules solaires. Depuis Heine en 1995, qui proposait un réseau blasé comme miroir arrière pour augmenter le chemin optique des photons dans une cellule en c-Si [213], Haase, Catchpole, Isabella ou Dewan et Knipp ont envisagé d'utiliser des réseaux de diffraction pour exciter les modes guidés non-radiatifs des couches absorbantes [214–217]. Dans une approche similaire, les cristaux photoniques offrent des propriétés optiques qui ont également été mises à profit pour augmenter l'absorption de certaines cellules [228–241]. La nanostructuration des couches absorbantes de cellules elles-mêmes conduit à l'étude des cellules solaires à nanofils, qui présentent des propriétés d'absorption remarquables [132, 276].

Sur les cellules en GaAs plus particulièrement, différentes stratégies ont été adoptées. Le transfert des couches absorbantes sur un miroir arrière a été étudié pour bénéficier des effets bénéfiques du recyclage de photons et augmenter le V_{oc} des cellules [10, 105, 117, 118, 128]. Liang et al. ont aussi proposé de structurer la barrière d'Al-GaAs en face avant de la cellule pour en améliorer l'absorption (effet anti-reflet) [46]. Pour des couches de GaAs ultrafines, l'utilisation de nanostructures en face avant de cellules épaisses de 200 nm a conduit Nakayama et al. puis Liu et al. à des J_{sc} expérimentaux inférieurs à 12 mA/cm² [85, 86]. Yang et al. ont récemment montrés des J_{sc} expérimentaux de 24.5 mA/cm² pour un absorbeur épais de 300 nm [84]. Ils dépassent avec ce résultat la limite définie par l'absorption simple passage.

D'un point de vue plus théorique, Grandidier et al. ont étudié numériquement l'utilisation de nanosphères en SiO₂ déposées sur des couches de GaAs de 100 nm [130]. Grace aux modes résonants des nanosphères, l'absorption est amélioré ponctuellement à quelques longueurs d'onde, ce qui conduit à un J_{sc} maximal de 18.14 mA/cm². Eyderman et al. ont aussi proposé des structures absorbantes aux architectures très éloignées de celles des cellules solaires fonctionnelles,

comme un réseau de nanocones permettant d'atteindre un J_{sc} théorique de 28.8 mA/cm^2 pour une quantité de matériau équivalente à celle d'une couche de 200 nm d'épaisseur [132].

La plupart des solutions décrites ci-dessus pour améliorer l'absorption dans les cellules solaires reposent sur la déposition conforme du matériau semiconducteur sur une surface texturée ou sur la gravure ou la texturation des couches actives des cellules. Ces stratégies ont donc particulièrement été étudiées pour la filière du silicium amorphe (a-Si:H) [225, 337]. Cependant, de telles approches conduisent à un élargissement des interfaces et à la création de stress ou de défauts structuraux dans les couches actives, favorisant les recombinaisons non-radiatives et réduisant les performances photovoltaïques.

Au LPN, notre approche repose sur l'utilisation des modes résonnants des différentes structures étudiées pour en maximiser l'absorption sur de larges bandes spectrales. Pour des épaisseurs de semiconducteur données, l'introduction de réseaux de nanostructures métalliques permet d'augmenter le nombre des résonances, de jouer sur leur position spectrale et d'optimiser la valeur de l'absorption à chaque résonance. Dans ces cellules ultrafines, les couches actives de semiconducteur restent planes afin de prévenir l'apparition de recombinaisons parasites. À titre d'exemple, la Figure 2 montre les performances qui ont été obtenues par Inès Massiot après la conception d'une cellule de 90 nm de a-Si:H avec un réseau 1D en argent servant de contact avant (Figure 2a) et par Clément Collin sur un super-absorbeur comprenant une couche de 45 nm de CIGS surmontée d'un réseau 2D de nanostructures carrées d'argent (Figure 2b) [204, 244, 247]. On observe dans les deux cas la présence de nombreuses résonances aboutissant à un spectre d'absorption élevé sur l'ensemble du spectre solaire et des J_{sc} théoriques respectifs de 14.6 mA/cm^2 et 38 mA/cm^2 .

La conception de la structure des absorbeurs est réalisée grâce à des simulations numériques. Les champs électromagnétiques à l'intérieur des couches sont calculés de manière exacte avec RETICOLO, code RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) fonctionnant sous Matlab développé par P. Lalanne, C. Sauvan et al. [348, 349]. Cette étape est suivie du développement des procédés de fabrication des structures en salle blanche. Les structures sont ensuite fabriquées et caractérisées optiquement et électriquement. Les résultats expérimentaux obtenus font alors l'objet d'une comparaison systématique avec les résultats des simulations. Cette méthode a été suivie pour l'ensemble des travaux de cette thèse, tant pour la conception d'un super-absorbeur ultrafin avec une couche de 25 nm de GaAs que pour la réalisation de cellules solaires ultrafines nanostructurées en GaAs avec des absorbeurs de 120 et 220 nm.

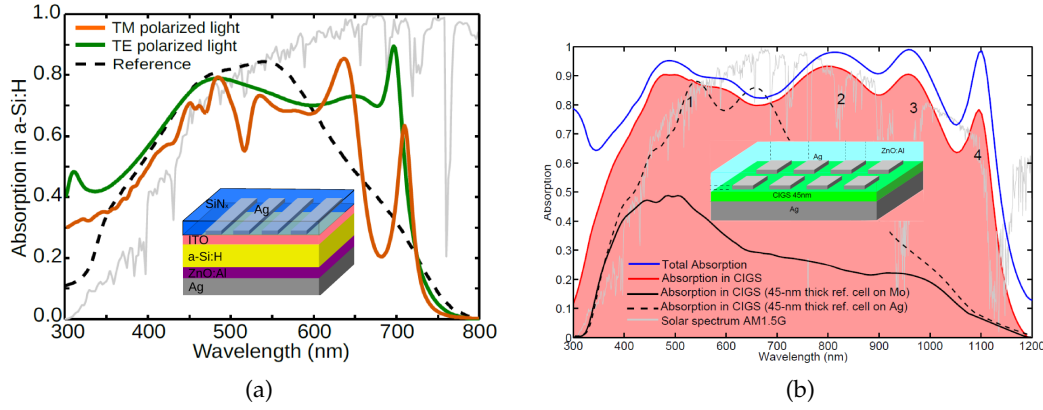


FIGURE 2: Spectres d'absorption de cellules solaires multi-résonantes conçues au LPN pour maximiser l'absorption dans des couches semiconductrices ultrafines. En (a), l'absorbeur est une couche de 90 nm de a-Si:H, surmonté d'un réseau 1D de nanobandes d'argent pouvant servir de contact avant, alternatif aux TCO conventionnels [245]. En (b), un absorbeur de 45 nm de CIGS est considéré avec un réseau de nanostructures métalliques carrées en face avant [247].

CONCEPTION ET FABRICATION D'UN SUPER-ABSORBEUR ULTRAFIN

L'un des premiers résultats majeurs de cette thèse a été la conception et la fabrication d'un super-absorbeur constitué d'une couche de 25 nm de GaAs. Dans cette étude menée conjointement avec Inès Masiot, nous démontrons qu'il est possible d'absorber plus de 80% de la lumière incidente dans la gamme spectrale 450-850 nm avec une couche aussi fine de semiconducteur. Ces résultats ouvrent la voie vers la conception et la fabrication de cellules solaires fonctionnelles de seulement quelques dizaines de nanomètres.

La littérature présente de nombreux exemples de super-absorbeurs faisant principalement intervenir des propriétés plasmoniques pour piéger la lumière de manière la plus isotrope et large bande possible [211, 212, 246, 297, 300, 301]. Inspirée par ces travaux, la structure de notre super-absorbeur repose sur un empilement metal-semiconducteur-metal (MSM) décrit en Figure 3. Une nanogrille en argent est déposée sur la couche de GaAs de 25 nm, elle-même transférée sur un miroir arrière en argent. La grille périodique de période p suivant les deux axes de la surface du super-absorbeur est constituée de deux réseaux 1D orthogonaux de doigts d'argent de largeur w et d'épaisseur h_{metal} . Constituant un réseau métallique continu, la nanogrille peut constituer un contact avant alternatif aux TCOs généralement utilisés dans les cellules solaires. Une couche anti-reflet (ARC) de nitrure de silicium (Si_3N_4 ou SiN_x) d'épaisseur h_{SiN_x} est enfin rajoutée en face avant.

Les paramètres géométriques de la structure sont optimisés à l'aide des simulations numériques pour maximiser le J_{sc} théorique de l'ab-

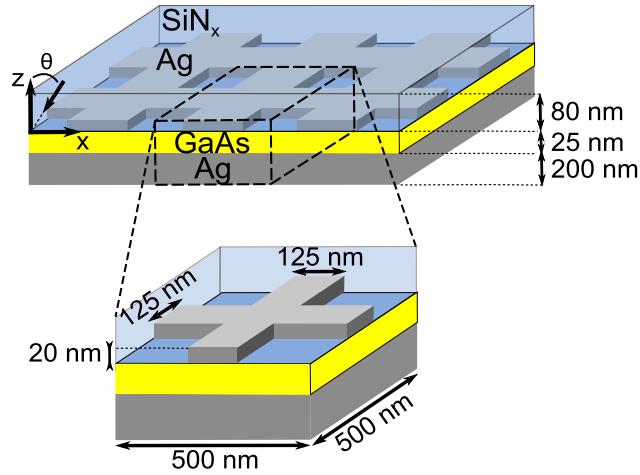


FIGURE 3: Description de la structure du super-absorbeur, avec les paramètres géométriques déterminés après l'optimization du spectre d'absorption.

sorbeur. La meilleure absorption dans la couche de GaAs est obtenue pour une période $p = 500$ nm, des doigts de largeur $w = 125$ nm, une épaisseur de grille limitée $h_{\text{metal}} = 20$ nm et une couche ARC de $h_{\text{SiN}_x} = 80$ nm. Le spectre d'absorption totale de cette structure est tracé en noir sur la Figure 4a. Il présente 5 résonances à $\lambda = 517, 606, 711, 802,$ et 881 nm (respectivement identifiées par les lettres A, B, C, D et E), qui atteignent toutes une absorption proche de 1. En valeur moyenne, l'absorption totale dépasse les 80% pour les longueurs d'onde comprises entre 450 et 850 nm.

Sur la même Figure 4a, le spectre d'absorption dans le GaAs est tracé en rouge. De manière remarquable, ce spectre reste relativement proche de celui de l'absorption totale sur l'ensemble de la plage spectrale considérée, ce qui indique des pertes par absorption dans le métal relativement limitées, moins de 16% de la lumière incidente est perdue dans l'argent alors que plus de 40% de la surface du super-absorbeur en est couverte. L'utilisation d'une nanogrille suffisamment fine et la localisation des résonances dans la couche semiconductrice et non sur le métal limite l'absorption parasite. L'intégration du spectre rouge permet de prédire un J_{sc} théorique de 21.6 mA/cm^2 . C'est la valeur de densité de courant la plus élevée jamais calculée pour des couches aussi fines de semiconducteur. En considérant l'absorption simple passage, l'épaisseur équivalente correspondant au même J_{sc} est 320 nm, soit une réduction d'épaisseur d'un facteur supérieur à 12. A titre de comparaison, la cellule record d'Alta Devices ne présente qu'un J_{sc} 1.6 fois supérieur pour un absorbeur 40 fois plus épais que notre super-absorbeur.

A partir de la Figure 4, nous avons analysé l'origine des différents mécanismes résonants de la structure. Les spectres d'absorption cal-

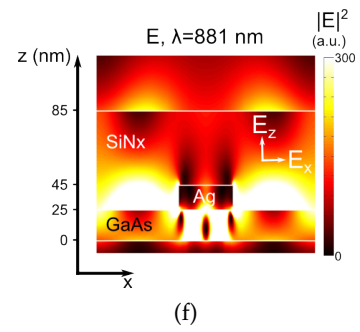
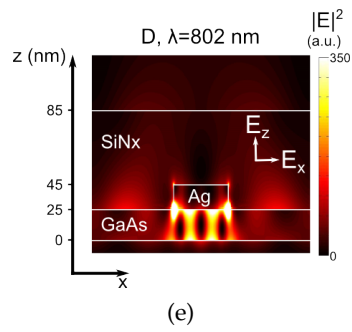
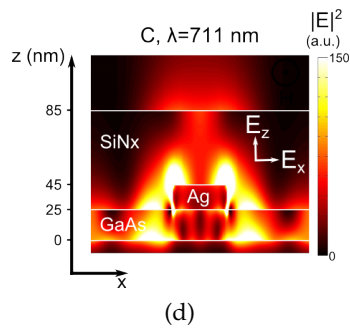
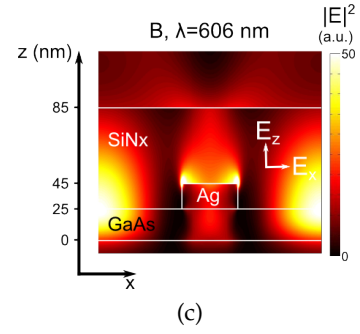
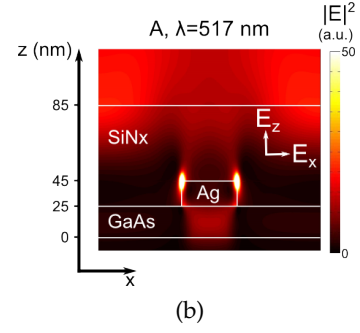
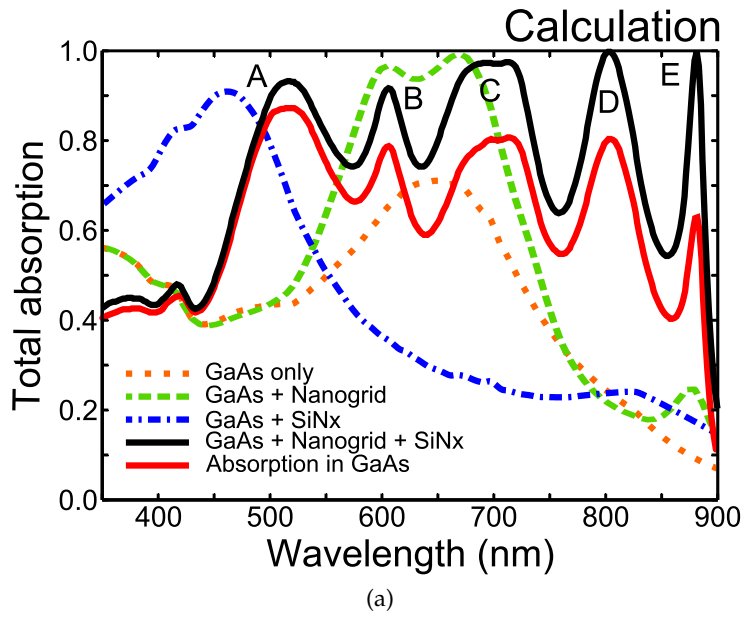


FIGURE 4: (a) Spectres d'absorption totale et d'absorption dans le GaAs calculés pour le super-absorbeur à incidence normale. La répartition de l'intensité du champ électrique dans la structure est tracée pour chaque résonance (b-f).

culés et tracés pour différents états du super-absorbeur — avec ou sans nanogrille ou ARC — permettent de déterminer les principales contributions des éléments de la structure. Tracé en pointillés orange, le spectre d'absorption de la couche de GaAs reportée sur un miroir présente un mode de Fabry-Pérot centré autour de $\lambda = 650$ nm. L'ajout de la nanogrille en face avant vient dédoubler cette résonance et l'absorption augmente presque jusqu'à 1 pour ces deux pics à $\lambda = 600$ nm et $\lambda = 670$ nm (courbe verte). Un troisième pic apparaît à $\lambda = 870$ nm, mais le pic d'absorption reste limité à 23%. L'ajout d'une couche ARC en face avant de la couche reportée sans nanogrille est à l'origine d'une résonance à $\lambda = 450$ nm observable sur le spectre bleu. Ainsi, la résonance A autour de $\lambda = 500$ nm est due à la présence de la couche ARC de SiN_x , les résonances B et C sont intimement liées à la présence ou l'absence du métal de la grille en face avant et les résonances D et E sont des résonances liées à la grille dont l'absorption est favorablement optimisée par la présence de l'ARC.

Les cartes de champ des Figures 4b–4f viennent corroborer ces résultats. La résonance A résulte d'une localisation du champ électrique sous les doigts métalliques de la nanogrille. Elle est en fait due à une oscillation verticale du champ similaire à un Farby-Pérot dans la structure MSM. Similairement, la résonance B est due à une résonance verticale de Fabry-Perot dans les trous de la grille, avec un maximum de champ dans la couche de GaAs clairement identifiable. Pour la résonance C, la distribution du champ présente des variations dans l'ensemble des couches. Le mécanisme de résonance est sûrement dû à la superposition des différents modes. Les résonances D et E correspondent à des modes plasmoniques résonant horizontalement sous les doigts métalliques de la nanogrille, avec des indices effectifs beaucoup plus élevés que ceux du GaAs ($n_{\text{eff}} \geq 10$) [246]. Le couplage de la lumière dans ces cavités est optimisé quand l'ARC est présent en face avant du super-absorbeur.

Après l'étude numérique de ce super-absorbeur, un procédé de fabrication en salle blanche a été mis au point. Au cours de la fabrication, l'or a été utilisé à la place de l'argent pour éviter les problèmes d'oxydation et de vieillissement. Après l'épitaxie d'une couche de 25 nm de GaAs, séparée du substrat de croissance par une couche d'arrêt sacrificielle en $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$, une étape de transfert des couches cristallines sur un miroir et un substrat hôte est nécessaire. Le miroir en or est déposé sur la couche de 25 nm, suivi d'une couche d'aluminium. On utilise une technique de collage anodique pour fixer l'empilement ainsi formé sur un substrat en pyrex. La substrat de GaAs servant pour l'épitaxie est ensuite gravé chimiquement puis la couche d'arrêt en AlGaAs est également retirée. On peut ensuite travailler directement sur la couche de 25 nm. La nanogrille est définie en face avant de la couche reportée par lithographie électronique, dépôt mé-

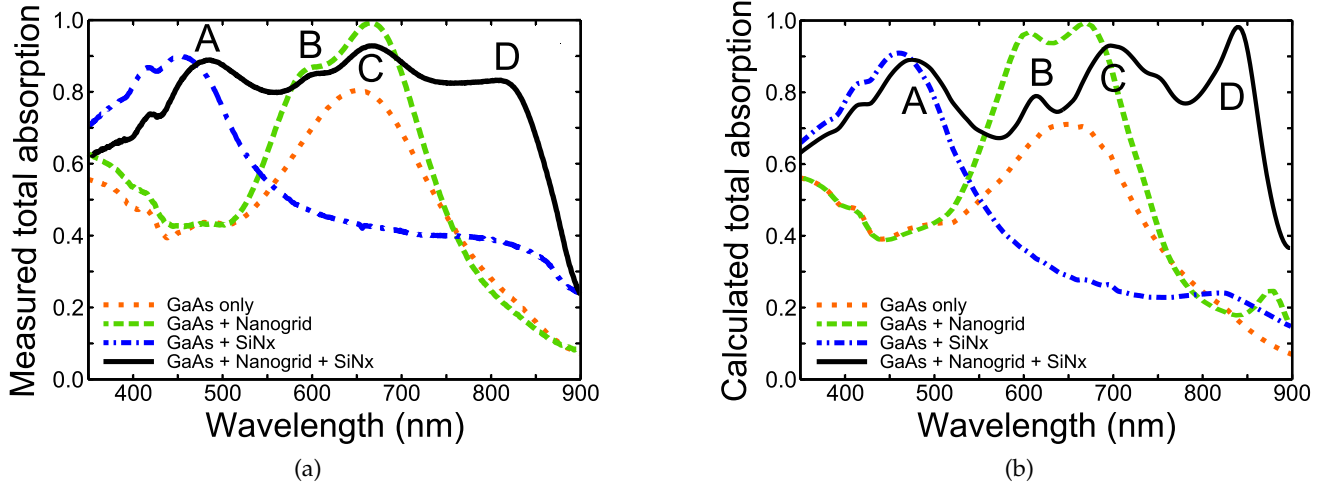


FIGURE 5: Comparaison entre (a) les mesures expérimentales et (b) les calculs de l'absorption totale du super-absorbeur à différentes étapes du procédé de fabrication.

tallique d'or, puis lift-off. La dernière étape du procédé consiste en un dépôt de la couche ARC de SiN_x par pulvérisation.

A chaque étape du procédé de fabrication, le spectre d'absorption totale de la structure a été mesuré. La Figure 5a présente les résultats de ces mesures pour la couche de GaAs transférée seule (tracé orange), la couche transférée avec la nanogrille (tracé vert), la couche transférée avec l'ARC sans nanostructures (tracé bleu), et pour le super-absorbeur à la fin du procédé de fabrication complet (tracé noir). Le spectre d'absorption totale présente les caractéristiques multi-résonante et large bande recherchées, avec 4 différentes résonances observables et une absorption moyenne supérieure à 80% de 450 à 850 nm.

La différence entre ce dernier spectre et celui qui avait été obtenu pour la structure canonique calculée dans les simulations précédentes est due aux écarts constatés dans l'épaisseur de la couche de GaAs — on mesure expérimentalement une épaisseur de 23 nm au lieu des 25 nm attendus — mais surtout au fait que le dépôt de l'ARC est conforme à la nanogrille en face avant. La surface du super-absorbeur fabriqué n'est donc pas plane comme dans la structure canonique. Pour prendre en compte ces différences, nous avons relancés de nouvelles simulations dont les résultats sont présentés en Figure 5b. L'accord remarquable entre les Figures 5a et 5b confirme la qualité des prévisions ainsi que la faisabilité de structures très fines pour piéger et absorber efficacement la lumière.

Malgré l'absence de jonction dans la couche absorbante de nos échantillons, des mesures électriques ont été mises en oeuvre. En particulier, nous avons essayé de discriminer l'absorption dans le GaAs de l'absorption totale des super-absorbeurs fabriqués. Ces mesures

n'ont pas abouti à l'observation d'un photocourant, probablement à cause de recombinaisons importantes aux interfaces de la couche de GaAs. Une meilleure passivation de cette couche par ALD (Atomic Layer Deposition) constitue une piste d'amélioration prometteuse de la structure. Nous avons proposé et fabriqué une structure super-absorbante constituée d'une couche de GaAs de 25 nm seulement comprise entre une nanogrille en face avant et un miroir arrière. Nous avons démontré numériquement et expérimentalement une absorption multi-résonante supérieure à 80% sur une bande spectrale allant de 450 nm à 850 nm. La densité de courant théorique de ce super-absorbeur atteint 21.6 mA/cm^2 , 25% de moins que les meilleurs J_{sc} expérimentaux des cellules conventionnelles actuelles, mais pour une couche de GaAs 40 fois plus fine. Ces résultats ouvrent la voie vers la conception de cellules solaires épaisses de quelques dizaines de nanomètres seulement. L'ensemble de ces résultats obtenus avec Inès Massiot a fait l'objet d'une publication dans ACS Photonics [298].

CONCEPTION ET FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES ULTRAFINES EN GAAS DE 120 ET 220 NM

Alors que l'étude de super-absorbeurs ultrafins confirme la possibilité de fabriquer des cellules solaires de quelques dizaines de nanomètres, la deuxième partie de cette thèse s'intéresse à la conception et la fabrication de cellules de quelques centaines de nanomètres, dix fois plus fines que les cellules solaires records en GaAs. Dans ces épaisseurs, il est possible d'intégrer des jonctions p-n ou p-i-n, des couches barrières pour faciliter la collection des porteurs photogénérés et éviter des recombinaisons parasites, comme dans les structures des cellules conventionnelles.

On étudie dans cette partie des cellules solaires avec des couches de GaAs non intentionnellement dopées de 100 et 200 nm d'épaisseur. Ces couches forment une jonction p-i-n avec des couches dopées en GaAs de 10 nm et des couches d'AlGaAs, matériau à plus grand gap, constituent des barrières pour les porteurs minoritaires de chaque côté de la jonction afin d'éviter des recombinaisons en surface ou aux contacts de la cellule. Le transfert de ces hétérostructures, dans un premier temps sur un miroir plan puis sur un miroir nanostructuré, permet d'en améliorer l'absorption. Les J_{sc} calculés pour ces cellules avec des absorbeurs de 120 et 220 nm atteignent ainsi des valeurs records pour des couches semiconductrices aussi fines.

Cellules avec un miroir plan

L'utilisation de miroirs plans à l'arrière des cellules solaires permet en principe de doubler le chemin optique des photons dans l'absorbeur (réflexion spéculaire) et de renforcer les phénomènes de recy-

clage de photon, avec des gains potentiels sur le V_{oc} des cellules [105]. En général, ces miroirs sont fabriqués par la déposition de films métalliques d'or ou d'argent. Cependant, les contacts Au/GaAs et Ag/GaAs ne sont pas ohmiques et la formation de contacts ohmiques sur les cellules impliquent des recuits qui favorisent la diffusion de ces métaux et augmentent la rugosité des films métalliques, de sorte que la réflectivité des miroirs est amoindrie [118].

L'approche originale adoptée pour la fabrication de nos cellules ultrafines consiste à regrouper les traitements thermiques avant le dépôt du miroir pour bénéficier d'une réflectivité maximale. Des contacts ohmiques en NiGeAu recuits à 400°C pendant 30 s sont réalisés sur la face dopée n de l'épithaxie avant le dépôt du miroir puis le transfert des couches sur un substrat en pyrex (Figure 9b). Le miroir en argent recouvre ainsi plus de 96% de la surface arrière tandis que les contacts ohmiques forment des passages privilégiés pour les charges entre la jonction et le miroir utilisé comme contact arrière.

La fabrication des cellules ultrafines avec un miroir en argent entraîne une amélioration de l'absorption, principalement due à l'apparition de résonances de Fabry-Pérot verticales à l'intérieur de l'absorbeur. Pour chaque résonance, l'absorption est très bien décrite par un modèle simple basé sur la théorie des modes couplés. En particulier, l'absorption totale proche de 1 pour certaines résonances correspond à un équilibre entre les pertes radiatives et non-radiatives du système (condition de couplage critique). L'association du miroir en face arrière avec un anti-reflet de SiN_x conduit à un élargissement du spectre d'absorption. Les J_{sc} mesurés à partir des mesures d'EQE atteignent 16.3 mA/cm² pour l'absorbeur de 120 nm et 20.7 mA/cm² pour celui de 220 nm [87]. Ces valeurs sont au dessus de celles obtenues pour l'absorption simple passage dans les couches de GaAs et constituent l'état de l'art pour des couches semiconductrices de moins de 250 nm d'épaisseur.

Malgré ces performances remarquables, la mesure des caractéristiques courant-tension de ces cellules sous éclairage équivalent à 1 soleil indique que les V_{oc} et FF des cellules fabriquées sont en deçà des valeurs attendues pour des cellules en GaAs ($V_{oc} \approx 850$ mV et $FF \approx 75\%$ au lieu de $V_{oc} \geq 1$ V et $FF \approx 85\%$). L'étude du comportement électrique des cellules à l'aide d'un modèle à deux diodes appliqué aux mesures des caractéristiques courant-tension à l'obscurité confirme des courants de saturation élevés. Ceux-ci sont attribués à la présence de défauts dans la couche active des cellules, dûs à des problèmes de croissance du matériau et/ou à des problèmes dans le procédé de fabrication.

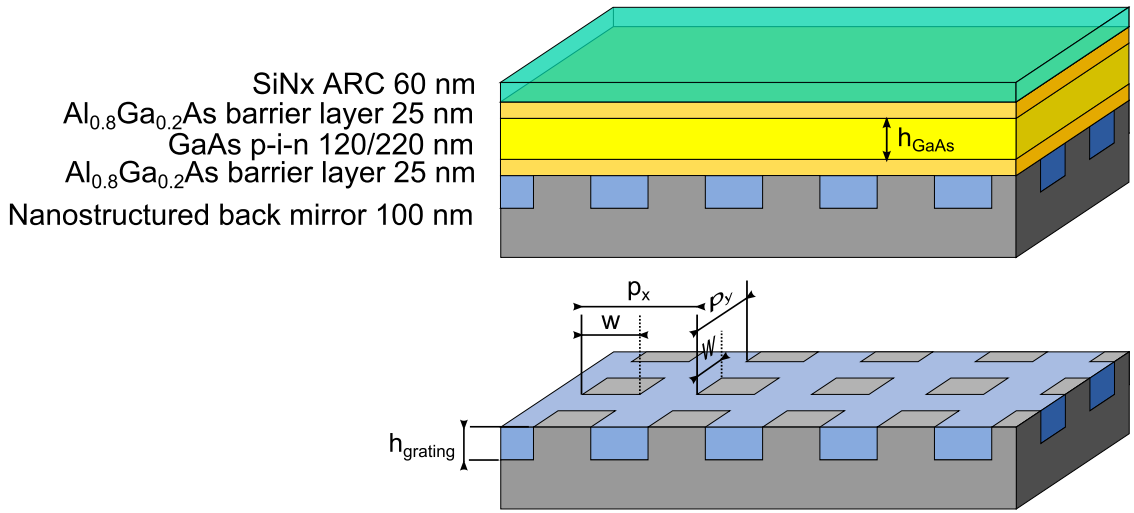


FIGURE 6: Design des cellules solaires ultrafines en GaAs avec un miroir arrière nanostructuré.

Design du miroir arrière nanostructuré et performances théoriques

Inspirés par les stratégies de piégeage optique déjà mises en oeuvre pour les cellules en a-Si:H et c-Si, nous avons proposé l'utilisation d'un miroir nanostructuré pour améliorer encore l'absorption dans nos cellules ultrafines en GaAs. Dans une étude numérique, Mc Pheeters et al. préconisent l'utilisation de ce type de structure pour améliorer le J_{sc} de cellules à multi-puits quantiques (MQWs) [220] et Watanabe et al. ont fabriqué par nano-impression des miroirs nanostructurés en face arrière de cellules avec MQWs de quelques micromètres d'épaisseur [224].

Dans notre structure, la jonction p-i-n et ses couches barrières ne sont pas affectées par la nanostructuration et restent planes pour minimiser les risques de recombinaison en surface. Le miroir en face arrière est constitué d'un réseau de nanostructures métalliques carrées à l'intérieur d'une matrice diélectrique, comme représenté en Figure 6, au-dessus d'un substrat entièrement métallique. Pour le réseau, le couple de matériaux Ag/TiO₂ a été choisi pour maximiser les performances, l'Ag présentant la meilleure réflectivité pour un métal dans le visible et le TiO₂ l'un des indices de réfraction le plus élevé pour un diélectrique.

L'optimisation de cette structure a consisté à faire varier les différents paramètres géométriques du réseau décrits en Figure 6 pour maximiser l'absorption dans la p-i-n et donc le J_{sc} théorique. Les meilleures performances pour l'absorbeur de 120 nm d'épaisseur ont été obtenues avec un réseau d'une période $p = p_x = p_y = 600$ nm avec des nanostructures occupant la moitié de cette période $w = 0.5 \times p = 300$ nm. Pour la p-i-n plus épaisse de 220 nm, les meilleurs résultats sont obtenus avec $p = 700$ nm et $w = 0.5 \times p = 350$ nm. Dans

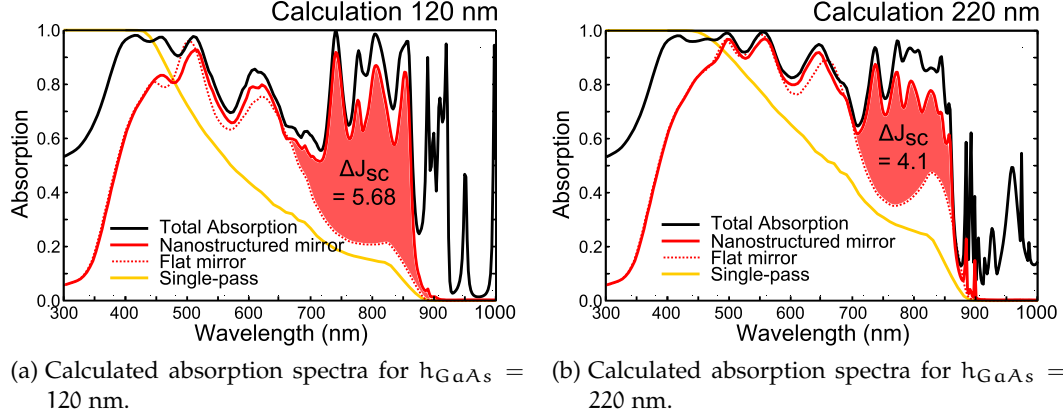


FIGURE 7: Spectre d'absorption calculés dans le GaAs à incidence normale pour un simple passage de la lumière (tracé jaune), dans le cas de l'ajout d'un miroir plan en argent (tracé rouge pointillé), puis dans le cas du miroir nanostructuré en Ag/TiO₂ (tracé rouge) et enfin les spectres d'absorption totale (tracé noir). La différence d'absorption entre les structures avec un miroir plan et celles avec un miroir structuré est mise en valeur par les aires coloriées en rouge pour $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900 \text{ nm}$. Les gains espérés en J_{sc} grâce à la nanostructuration sont de 5.68 pour l'absorbeur de 120 nm et 4.10 mA/cm² pour celui de 220 nm.

les deux cas, la hauteur optimale du réseau est $h_{\text{grating}} = 100 \text{ nm}$ et l'épaisseur de l'anti-reflet est $h_{\text{SiN}_x} = 60 \text{ nm}$.

Les spectres d'absorption calculés pour les deux épaisseurs d'absorbeur sont présentés en parallèle pour le même réseau de période $p = 600 \text{ nm}$ en Figure 7. Par rapport à l'absorption de la structure avec un miroir plan (trait rouge pointillé), on observe une amélioration de l'absorption due à la présence de résonances supplémentaires obtenues grâce au réseau (trait rouge) entre $\lambda = 700$ et 900 nm pour $h_{\text{GaAs}} = 120 \text{ nm}$ et 220 nm . Respectivement, les J_{sc} théoriques gagnent 5.68 mA/cm^2 et 4.1 mA/cm^2 pour atteindre 22.4 mA/cm^2 et 24.9 mA/cm^2 , ce qui représente à nouveau des valeurs records de densité de courant pour des cellules ultrafines. L'utilisation d'un anti-reflet double couche (MgF₂/ZnS) sur la structure optimisée pour $h_{\text{GaAs}} = 220 \text{ nm}$ avec le réseau de période $p = 700 \text{ nm}$ conduit même à un J_{sc} théorique de 26 mA/cm^2 .

On peut noter sur les graphes en Figure 7 que pour $\lambda \leq 700 \text{ nm}$, le réseau n'impacte pas le spectre d'absorption. En effet, les photons de ces longueurs d'onde traversent une première fois l'absorbeur avant d'interagir avec le réseau en face arrière, ce qui constitue également un avantage de notre design, puisque les pertes par absorption dans les nanostructures métalliques sont fortement réduites. On peut également remarquer sur l'absorption totale (tracé noir) que des modes résonants sont présents au delà du gap du GaAs et ne participent pas à l'absorption de la cellule. L'apport ou le déplacement de ces résonances supplémentaires pour les ramener autour de $\lambda = 650 \text{ nm}$,

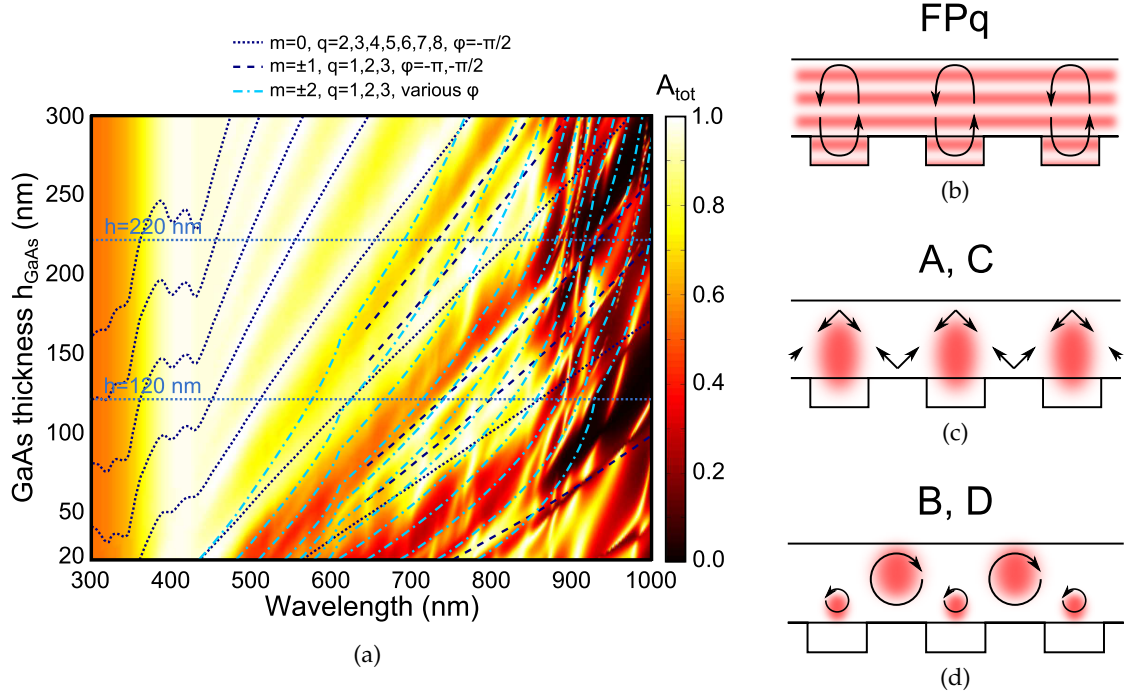


FIGURE 8: (a) Absorption totale calculée de la structure (1-R) en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de l'absorbeur en GaAs à incidence normale. Des résonances de différentes pentes sont clairement visibles et très bien modélisées par un modèle analytique de Fabry-Pérot pour la composante verticale des vecteurs d'onde en considérant des interférences entre quatre ondes planes dans la structure. Ce modèle unique décrit la plupart des résonances malgré leur nature différente : (b) des oscillations verticales de Fabry-Pérot dans la couche absorbante, dénotées FPq pour $m = 0$, (c) des résonances verticales des ondes diffractées dans l'ordre $m = \pm 1$ du réseau nanostructuré A et C. et (d) d'autres mécanismes de résonance plus localisées dans la structure comme B ou D.

où l'absorption de notre structure est plus faible, pourra faire l'objet d'une future optimization.

Modèle analytique du couplage de la lumière dans les modes guidés des absorbeurs

Un modèle permettant de connaître avec précision la position des résonances en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche de GaAs considérée a été développé dans cette thèse. Très général, il permet de décrire la plupart des modes résonants de la structure malgré la diversité des mécanismes optiques rentrant en jeu. Dans une coupe de la structure à incidence normale, la lumière réfléchie par le miroir nanostructuré en face arrière de la cellule se propage avec un vecteur d'onde oblique dans les couches de l'hétérostructure. Par symétrie, l'onde diffractée dans un ordre $+m$ l'est aussi dans l'ordre $-m$, donc deux ondes de sens opposés se propagent suivant l'axe horizontal. Si l'on considère que la lumière est réfléchie

vers le bas par réflexion totale sur l'interface SiNx/GaAs ou air/-SiNx, deux ondes de sens opposés se propagent suivant l'axe vertical. Finalement, les modes résonants de la structure résultent de l'interférence de 4 ondes planes suivant les vecteurs d'ondes $\pm k_y \pm k_z$. Les relations de pseudo-périodicité de la composante horizontale k_y (apport d'un moment horizontal par le réseau) à incidence normale, les conditions aux limites pour la composante verticale k_z (de la forme d'une relation de Fabry-Pérot vertical) et de continuité du vecteur d'onde k s'écrivent pour chaque couche j de l'empilement :

$$k_y^m = k_{y0} + m \frac{2\pi}{p} = m \frac{2\pi}{p} \quad (1)$$

$$2 \left(h_{\text{grating}} k_{z\text{TiO}_2} + \sum h_j k_{zj}^m \right) + \varphi = q 2\pi \quad (2)$$

$$(k_y^m)^2 + (k_{zj}^m)^2 = (n_j k_0)^2 \quad (3)$$

Les modes de la structures sont ainsi décrits dans un modèle 2D par deux indices m et q . La résolution de ce système de trois équations donne les fits tracés en différentes teintes de bleu sur le tracé de l'absorption totale de la structure en fonction de l'épaisseur de GaAs considérée et de la longueur d'onde en Figure 8a. Un très bon accord entre le calcul exact et le modèle permet d'identifier pour $m = 0$ des résonances de Fabry-Pérot verticales dans la couche semiconductrice (pointillés). L'intensité du champ électrique varie alors uniquement suivant z , comme schématisée en Figur 8b. Pour $m = \pm 1$, l'onde diffractée dans le premier ordre résonne verticalement pour $\lambda \geq 650$ nm (traits pointillés). L'intensité du champ est caractérisée par une oscillation verticale localisée au dessus des fentes de TiO₂ du miroir arrière, avec un maximum par période (Figure 8c). Des modes apparaissent pour les ordres supérieurs $m = \pm 2$ (bleu ciel), ainsi que des résonances localisées dans la couche 8d.

Ce modèle simple souligne le rôle du miroir arrière nanostructuré dans le couplage de la lumière incidente aux modes guidés de la couche absorbante. Il décrit les principaux mécanismes à l'origine de l'amélioration de l'absorption dans ce type de structure.

Fabrication et Caractérisation des cellules nanostructurées

Les cellules modélisées ont ensuite été entièrement fabriquées au LPN en suivant le procédé de fabrication décrit en Figure 9. La croissance de l'ensemble de la jonction p-i-n, des couches barrières et des couches de contact a été réalisée par épitaxie par jet moléculaire (MBE) pour les deux épaisseurs d'absorbeur ($h_{\text{GaAs}} = 120$ ou 220 nm). La fabrication des contacts localisés est suivie par une étape de nano-impression, décrite en Figure 9c, pendant laquelle un moule flexible bi-couche en PDMS vient embosser une couche sol-gel de TiO₂ pour la nanostructurer [344]. Cette technique développée

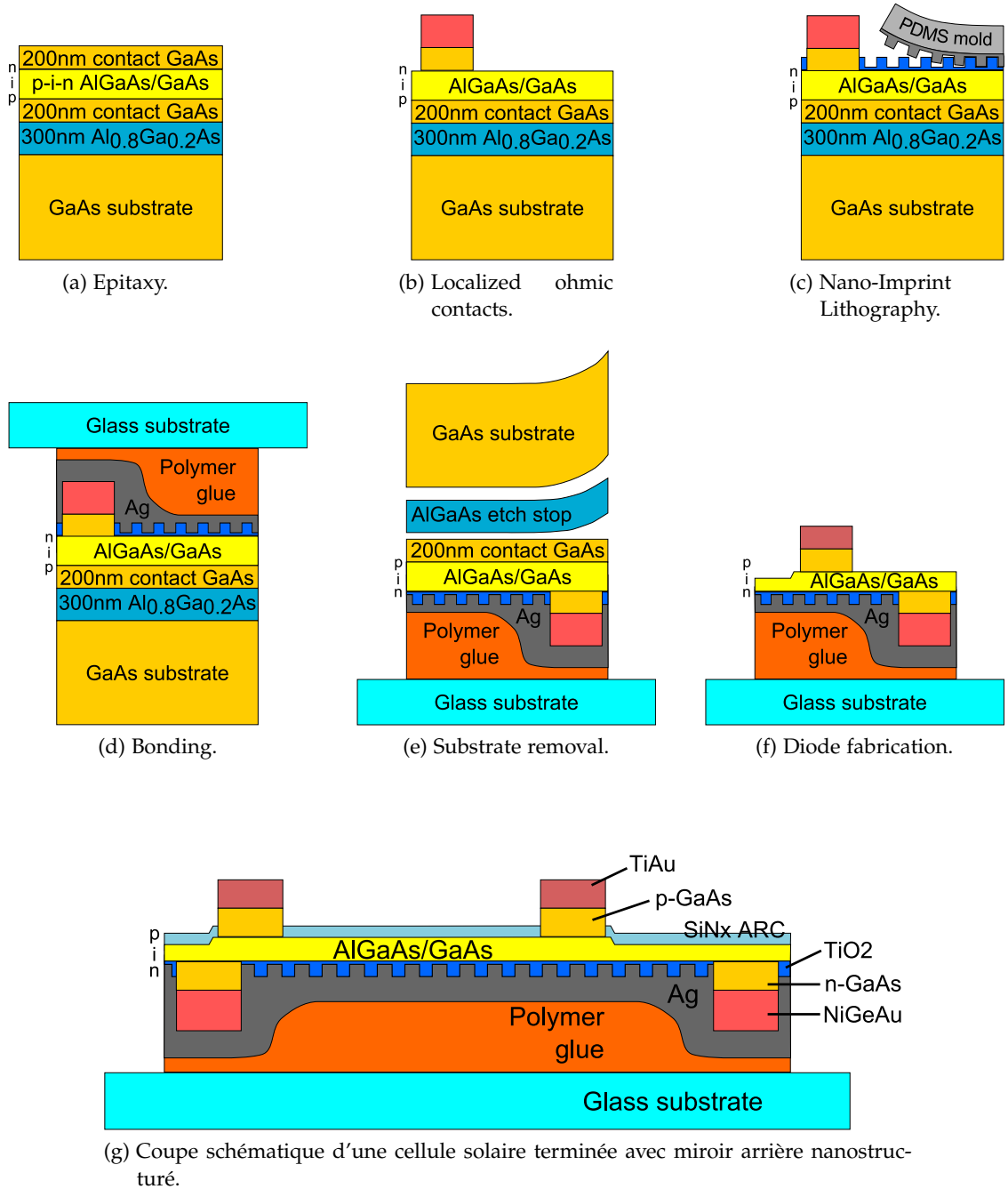


FIGURE 9: Principales étapes du procédé de fabrication des cellules avec miroir nano-structuré.

La Figure 9g représente la coupe schématique d'une cellule terminée. Une diode isolée par gravure dans la couche absorbante (en jaune) est reportée sur un miroir arrière nano-structuré de TiO_2/Ag (indigo/gris). Des contacts avant circulaires sont déposés aux bords de la diode sur la couche de contact en GaAs dopé p (rose foncé et orange). Les contacts ohmiques localisés en NiGeAu, sur la couche de GaAs dopé n (rose et orange) ne sont pas nécessairement alignés avec la diode. Ils connectent la diode avec le miroir arrière qui sert de contact commun pour toutes les cellules d'un même échantillon. Un ARC de SiN_x (bleu ciel) est déposé en face avant, l'ensemble de la cellule étant reporté sur un substrat pyrex grâce à une couche de polymère (orange sombre).

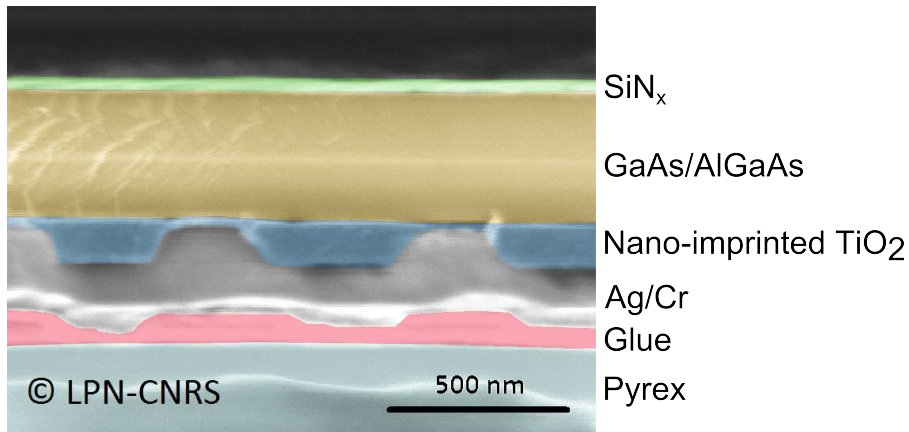


FIGURE 10: Image au microscope électronique à balayage d'une coupe de cellule nanostructurée après clivage de l'échantillon ($h_{\text{GaAs}} = 220 \text{ nm}$). De haut en bas : l'ARC de SiN_x (vert), l'hétérostructure AlGaAs/GaAs (jaune), la couche de TiO_2 nano-imprimée (bleu), la miroir d'argent et sa couche protectrice de chrome (gris), la couche de colle polymère épousant la forme du miroir structuré (rose), et le substrat hôte de pyrex (bleu ciel).

au LPN permet une nanostructuration à grande échelle, reproductible, relativement bas-coût et potentiellement industrialisable. Le dépôt conforme du miroir d'Ag au-dessus de cette couche aboutit à la formation du miroir nanostructuré décrit plus haut.

Les couches avec le miroir sont ensuite transférées sur un substrat hôte en verre par collage et le substrat de GaAs servant pour la croissance est gravé chimiquement. Des cellules sont enfin isolées à la surface de l'échantillon par une gravure partielle de la couche de GaAs intrinsèque, après fabrication des contacts avant. La coupe schématisée de la cellule en Figure 9g est à comparer avec l'image obtenue au microscope électronique à balayage de la coupe d'un échantillon fabriqué en Figure 10. On y retrouve les différentes couches de l'empilement, notamment la couche de TiO_2 nano-imprimée (en bleu).

La caractérisation complète des cellules fabriquées pour les deux épaisseurs d'absorbeur a été effectuée à travers des mesures systématiques d'EQE et de caractéristiques courant-tension à l'obscurité ou sous éclairage équivalent à un soleil sur les cellules fabriquées. La Figure 11 résume les résultats obtenus pour des cellules avec un absorbeur de 120 nm d'épaisseur. Sur l'EQE (Figure 11a), on observe effectivement la présence de résonances qui améliorent l'absorption autour de $\lambda = 800 \text{ nm}$. On retrouve ce résultat sur les cellules avec des absorbeurs de 220 nm. Cette amélioration par rapport aux cellules avec un miroir plan conduit à mesurer des valeurs maximales de J_{sc} de 17.52 mA/cm^2 pour $h_{\text{GaAs}} = 120 \text{ nm}$ et 22.81 mA/cm^2 pour $h_{\text{GaAs}} = 220 \text{ nm}$, qui constituent l'état de l'art pour des cellules solaires aussi fines.

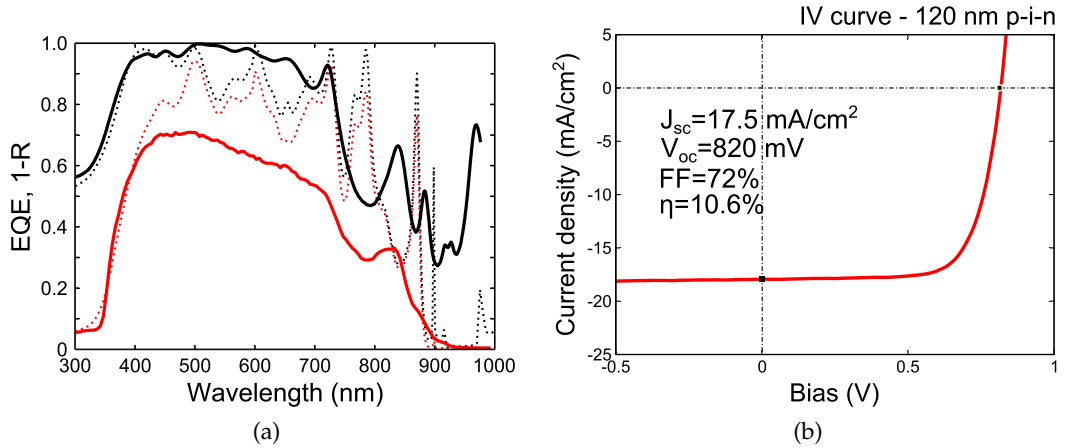


FIGURE 11: EQE et caractéristique courant-tension sous éclairage équivalent à 1 soleil d'une diode avec un absorbeur de 120 nm.

La forme de l'EQE mesurée ne correspond pas exactement à celle donnée par le calcul, entraînant des performances expérimentales limitées par rapport aux simulations. L'effet de différences entre les échantillons fabriqués par rapport à la structure modélisée expliquerait un élargissement des résonances mais c'est le faible indice de la couche nano-imprimée de TiO_2 obtenue par procédé sol-gel qui est la principale raison des désaccords observés. En effet, alors que les calculs d'absorption ont été effectués pour une couche diélectrique parfaitement dense et cristalline, la couche nano-imprimée est mésoporeuse et son indice de réfraction est réduit. L'introduction d'un facteur de porosité $\rho = 75\%$ permet de prendre en compte cette différence d'indice dans de nouveaux calculs d'absorption dont les résultats sont tracés en pointillés sur la Figure 11a. On retrouve alors un meilleur accord entre simulations et mesures sur les échantillons fabriqués, en particulier pour les positions et valeurs relatives des résonances. La mise au point d'une procédure de recuit pour l'obtention d'une couche nano-imprimée de plus fort indice se poursuit actuellement pour améliorer les performances optiques des cellules nanostructurées.

Sous éclairage équivalent à 1 soleil, les J_{sc} des cellules ultrafines sont très prometteuses (cf. Figure 11b). Les V_{oc} et FF mesurés sont faibles par rapport aux valeurs de l'état de l'art des cellules solaires en GaAs, comme dans le cas des cellules avec un miroir plan. Le V_{oc} reste notamment le principal facteur limitant les performances de nos cellules. L'amélioration de la qualité du matériau semiconducteur ainsi que l'optimisation des étapes technologiques du procédé de fabrication devraient permettre d'augmenter à court terme le rendement de conversion de nos dispositifs.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'amincissement des cellules solaires permet d'envisager un développement moins onéreux du photovoltaïque à plus grande échelle. Pour augmenter l'efficacité de cellules d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, nous avons proposé dans cette thèse l'utilisation de réseau de nanostructures métalliques pour piéger la lumière et obtenir des spectres d'absorption large-bande multi-résonants dans des couches ultrafines de GaAs.

Dans un premier temps, nous avons conçu et fabriqué un super-absorbeur avec une couche de GaAs de 25 nm d'épaisseur seulement. Grâce à un nanogrille métallique déposée en face avant qui pourrait servir de contact alternatif, la lumière est confinée dans le semi-conducteur et, en moyenne, 80% de la lumière incidente est absorbée entre 450 nm et 850 nm. Dans un second temps, nous avons étudié des cellules solaires complètes 10 fois plus fines que les cellules records en GaAs, pour lesquelles les absorbeurs ont donc une épaisseur $h_{\text{GaAs}} = 120$ nm et $h_{\text{GaAs}} = 220$ nm. En combinant des contacts ohmiques localisés avec un miroir arrière plan en argent pour maximiser la réflexion de la lumière en face arrière des cellules, puis en optimisant un anti-reflet de SiN_x en face avant, nous avons mesuré des J_{sc} à l'état de l'art de 16.3 mA/cm^2 pour $h_{\text{GaAs}} = 120$ nm et 20.7 mA/cm^2 pour $h_{\text{GaAs}} = 220$ nm. Ces valeurs sont respectivement 16% et 12% au-dessus des J_{sc} obtenus pour l'absorption simple passage dans ces couches ultrafines (cf. Figure 12).

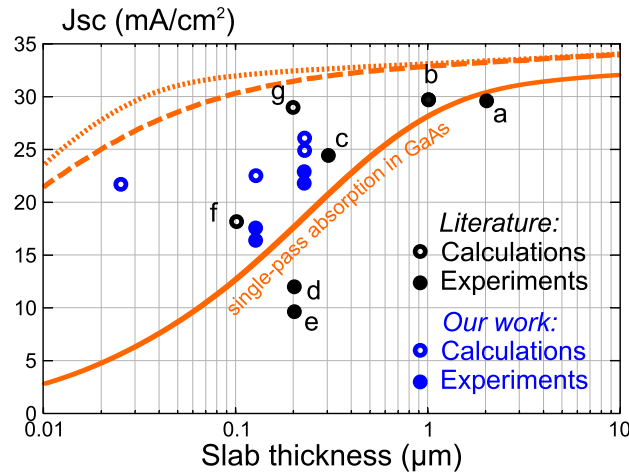


FIGURE 12: Etat de l'art des densités de courant de court-circuit (J_{sc}) obtenues sur des dispositifs en GaAs en fonction de l'épaisseur des absorbeurs. Les valeurs numériques sont présentées comme des cercles creux, quand les cercles pleins représentent des résultats expérimentaux. Les résultats de cette thèse sont reportés en bleu et peuvent être comparés aux valeurs de la littérature en noir : a. Steiner et al. [128] b. Alta Devices (avec un absorbeur d'une épaisseur estimée à 1 μm) [10] c. Yang et al. [84] d. Nakayama et al. [85] e. Liu et al. [86] f. Grandidier et al. [130] g. Eyderman et al. [132]

L'intégration à ces cellules d'un miroir nanostructuré en argent permet d'améliorer encore l'absorption. Nos simulations ont montré qu'il était possible d'atteindre des J_{sc} théoriques de 22.4 mA/cm^2 pour $h_{GaAs} = 120 \text{ nm}$ et 24.9 mA/cm^2 , ou même 26 mA/cm^2 avec un anti-reflet double couche pour $h_{GaAs} = 220 \text{ nm}$. Ces performances sont obtenues grâce à l'utilisation d'un grande variété de modes résonants dans les couches semiconductrices (Fabry-Pérot, modes guidés,...). Nous avons construit un modèle simple permettant de décrire l'ensemble de ces phénomènes, et plus particulièrement le couplage de la lumière dans les modes guidés de la structure via le réseau de nanostructures en face arrière. En parallèle, nous avons développé un procédé de fabrication complet de ces cellules en salle blanche. Il repose sur la nano-impression pour nanostructurer le miroir arrière des cellules sur de larges surfaces et différentes techniques de transfert des couches actives. Les mesures sur les échantillons fabriqués montrent des J_{sc} records de 17.5 mA/cm^2 ($h_{GaAs} = 120 \text{ nm}$) et 22.8 mA/cm^2 ($h_{GaAs} = 220 \text{ nm}$) (cf. Figure 12).

Malgré des J_{sc} très prometteurs, les performances électriques de nos cellules sont limitées par de faibles V_{oc} et FF. La résolution des problèmes liés à la qualité du matériau et au procédé de fabrication devrait conduire à des cellules ultrafines beaucoup plus efficaces. L'amélioration de ces paramètres pourrait conduire à court terme à l'obtention de rendements de conversion supérieurs à 20% pour des cellules solaires simple jonction d'épaisseur inférieure à 200 nm.

Les succès de la modélisation et la maîtrise des procédés de fabrication sur le GaAs permettent d'envisager le développement de solutions de piégeage optique similaires pour d'autres types de cellules. Les résultats obtenus dans cette thèse trouvent déjà des applications pour la réalisation de cellules solaires ultrafines en CIGS (projet ANR Ultracis-M). Certains concepts peuvent également être adaptés pour la fabrication de cellules solaires en silicium cristallin absorbant efficacement la lumière dans quelques micromètres seulement (projet ANR NATHISOL).

Ces travaux montrent aussi qu'il est envisageable de concevoir des cellules solaires efficaces de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur seulement. Les modes résonants utilisés dans ces structures pour confiner la lumière conduiraient à des densités optiques très importantes qui favoriseraient l'apparition d'effets non-linéaires nécessaires dans les cellules intégrant les nouveaux concepts de glissement spectral (up/down-conversion) ou de porteurs chauds. Dans ce dernier cas, la faible épaisseur des dispositifs constituerait également un avantage pour l'extraction des charges avant leur thermalisation. Notre stratégie alliant nanophotonique et plasmonique ouvre donc de nouvelles perspectives pour atteindre de nouveaux records d'efficacité avec des dispositifs opto-électroniques ultrafins.

LISTE DES PUBLICATIONS

ARTICLES PUBLIÉS DANS DES JOURNAUX AVEC COMMITÉ DE LECTURE

1. **N. Vandamme**, H-L. Chen, A. Gaucher, B. Behaghel, A. Lemaître, A. Cattoni, C. Dupuis, N. Bardou, J-F. Guillemoles and S. Collin. Ultrathin GaAs Solar Cells With a Silver Back Mirror. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(2) :565-570, 2015.
doi :10.1109/JPHOTOV.2014.2371236
2. I. Massiot, **N. Vandamme**, N. Bardou, C. Dupuis, A. Lemaître, J-F. Guillemoles and S. Collin. Metal Nanogrid for Broadband Multiresonant Light-Harvesting in Ultrathin GaAs Layers. *ACS Photonics*, 1(9) :878-884, 2014.
doi :10.1021/ph500168b
3. B. Behaghel, R. Tamaki, **N. Vandamme**, K. Watanabe, C. Dupuis, N. Bardou, H. Sodabanlu, A. Cattoni, Y. Okada, M. Sugiyama, S. Collin and J-F. Guillemoles. Absorption enhancement through Fabry-Pérot resonant modes in a 430 nm-thick InGaAs/GaAsP multiple quantum wells solar cell. *Applied Physics Letters*, 106(8) : 081107, 2015.
doi :10.1063/1.4913469

ACTES DE CONFÉRENCES INTERNATIONALES EN TANT QUE PREMIER AUTEUR

1. **N. Vandamme**, I. Massiot, B. Behaghel, A. Gaucher, A. Cattoni, N. Bardou, C. Sauvan, P. Lalanne, J-F. Guillemoles and S. Collin. Metal Nanogrids for Broadband Absorption in Ultrathin GaAs Solar Cells : a Detailed Analysis of Photonic Resonance Mechanisms. *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC)*, 1CO.10.1, 53-57, 2014.
doi :10.4229/EUPVSEC20142014-1CO.10.1
2. **N. Vandamme**, I. Massiot, C. Colin, A. Cattoni, N. Bardou, C. Sauvan, P. Lalanne, J-F. Guillemoles and S. Collin. Plasmonic Nano-Gratings for High-Efficient Ultrathin GaAs Solar Cells. *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC)*, 1DO.6.1, 166-169, 2013.
doi :10.4229/28thEUPVSEC2013-1DO.6.1

ACTES DE CONFÉRENCES INTERNATIONALES EN TANT QUE CO-AUTEUR

1. S. Collin, **N. Vandamme**, C. Colin, I. Massiot, A. Cattoni, N. Bardou, A. Lemaître and J-F. Guillemoles. Multi-Resonant Absorption : A New Paradigm for Light-Trapping in Ultra-Thin Solar Cells. *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC)*, 1CO.10.6, 58-59, 2014.
doi :10.4229/EUPVSEC20142014-1CO.10.6
2. B. Behaghel, R. Tamaki, **N. Vandamme**, K. Watanabe, C. Dupuis, N. Bardou, H. Sodabanlu, A. Cattoni, Y. Okada, M. Sugiyama, S. Collin, and J-F. Guillemoles. Four-fold MQWs absorption enhancement in a 430 nm thick InGaAs/GaAsP MQWs solar cell. *Proceedings of the 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 99-101, 2014.
doi :10.1109/PVSC.2014.6925285
3. I. Massiot, C. Colin, **N. Vandamme**, N. Bardou, J-L. Pelouard, P. Roca i Cabarrocas, C. Sauvan, P. Lalanne and S. Collin. Towards high-efficiency ultra-thin solar cells with nanopatterned metallic front contact. *Proceedings of the 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 17-21, 2013.
doi :10.1109/PVSC.2013.6744089
4. C. Colin, I. Massiot, A. Cattoni, **N. Vandamme**, C. Dupuis, N. Bardou, I. Gerard, N. Naghavi, J-F. Guillemoles, J-L. Pelouard and S. Collin. Broadband light-trapping in ultra-thin nano-structured solar cells. *Proceedings of the SPIE 8620, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices II*, 86200C, 2013.
doi :10.1117/12.2004269.
5. C. Andriamiadamanana, A-L. Joudrier, L. Lombez, A. Ferrier, N. Naghavi, P. Ghenuche, N. Bardou, **N. Vandamme**, J-L. Pelouard, S. Collin, F. Pellé, J-F. Guillemoles. Resonance Induced Enhancement of Up-Conversion in Ultrathin Layers. *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC)*, 61-62, 2012.
doi :10.4229/27thEUPVSEC2012-1AO.8.4

LISTE DES PRÉSENTATIONS ORALES EN CONFÉRENCE OU SÉMINAIRE

1. French-American Doctoral EXchange (Fadex) 2015, Chambéry, France
2. Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV) 2014, Dourdan, France
3. **Student Award** – 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU-PVSEC) 2014, Amsterdam, Pays-Bas
4. 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2014, Denver, Colorado, États-Unis
5. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU-PVSEC) 2013, Paris, France
6. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2013, Strasbourg, France
7. Photovoltaic Technical Conference (PVTC) 2013, Aix-en-Provence, France
8. Invited PhD speaker – Nanotechnology for Next Generation High Efficiency Photovoltaics (NextGen Nano PV) International Spring School 2013, Cargèse, France

COLOPHON

Le manuscrit de thèse ainsi que cette synthèse ont été écrits suivant le modèle `classicthesis` proposé par André Miede. L'agencement et la typographie du manuscrit suivent les principes développés par Robert Bringhurst dans son ouvrage de référence "*The Elements of Typographic Style*". Il existe des versions de `classicthesis` adaptées pour L^AT_EX et pour LyX, disponibles en téléchargement à l'adresse suivante :

<http://code.google.com/p/classicthesis/>

Je reste bien entendu ouvert à la discussion ! Toutes vos questions, remarques, ou suggestions sont les bienvenues. N'hésitez pas à m'en faire part :

nicolas.vandamme.phd@gmail.com.

Nicolas VANDAMME,
Laboratoire de Photonique et de Nanostructures,
LPN-CNRS, Marcoussis.
Nanostructured ultrathin GaAs Solar Cells, ©2015.
Cellules solaires ultrafines nanostructurées en GaAs, ©2015.
Dernière édition du 3 août 2015 .